

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-026702
(43)Date of publication of application : 27.01.1998

(51)Int.CI. G02B 1/10
G02B 5/23
G02C 7/10

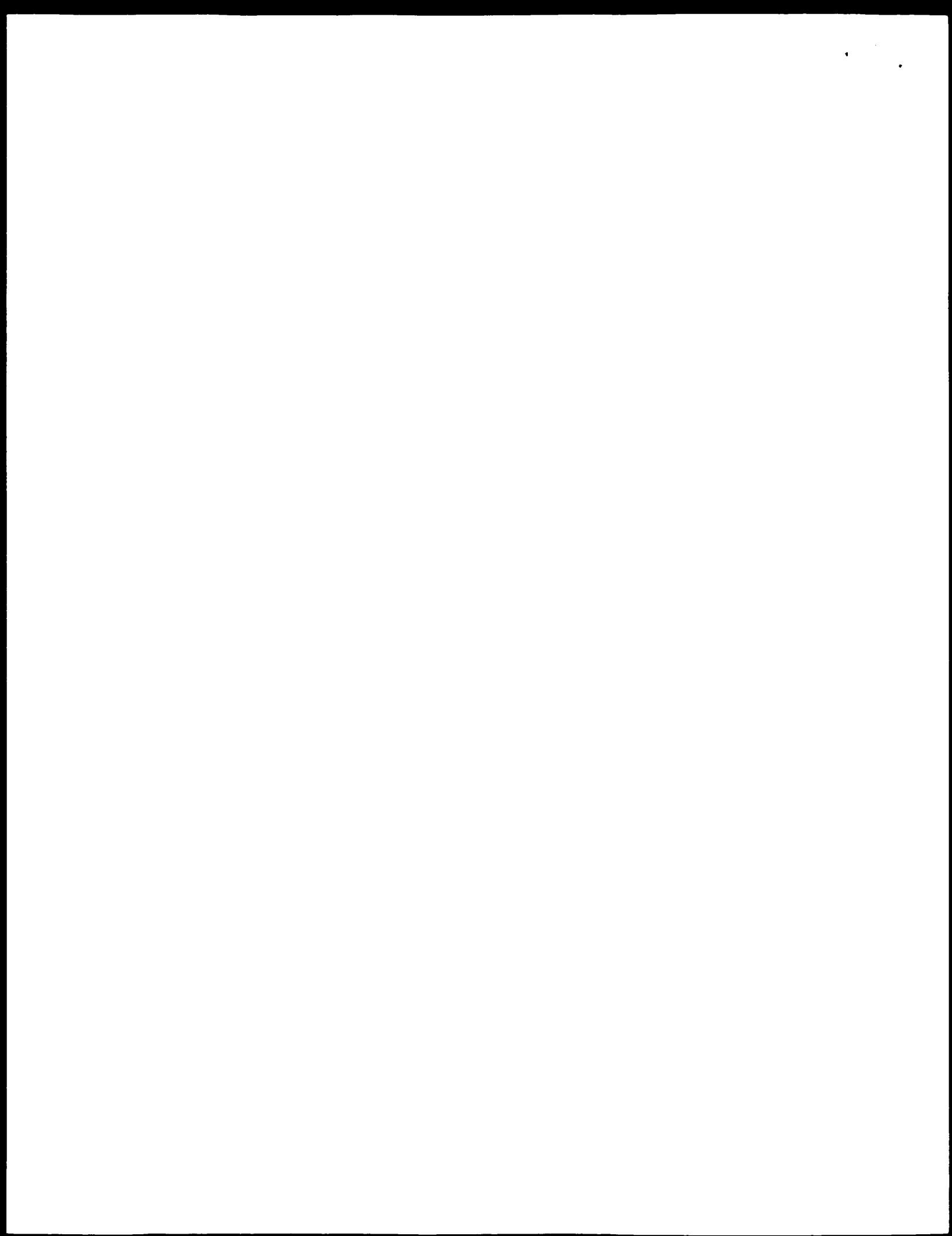
(21)Application number : 08-183101 (71)Applicant : NIKON CORP
(22)Date of filing : 12.07.1996 (72)Inventor : NIJKURA HIROSHI
MIURA YOSHIHIRO

(54) PHOTOCROMIC PLASTIC LENS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a plastic lens having excellent photochromic performance and to decrease the production time and production cost by impregnating a lens base body comprising a photopolymerized resin with a photochromic org. compd.

SOLUTION: The area near the surface of a plastic lens body comprising a photopolymerized resin is impregnated with a photochromic org. compd. Further, a hard coating layer having almost const. refractive index is formed by CVD method on the plastic lens body comprising a photopolymerized resin the surface of which is impregnated with the photochromic org. compd. The photopolymerized resin is obtd. by irradiating liquid monomers with light to cause polymn. hardening. These monomers are, for example, sulfur-contg. di(meth)acrylates. As for the photochromic compd., any well-known compd. can be used without any limitation, and for example, chromene and its deriv. or flugide or flugimide compd. can be used.



(1)日本国特許庁 J.P.T.

公開特許公報

(2)特許出願公開番号

特開平10-26702

(3)公開日 平成10年(1998)1月27日

(4)登録番号
6003 110
6/28
6000 7/10

識別記号 実用新案番号

F-1
6003 110
6/28
6000 7/10

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 9 ○ L (全13頁)

(1)出願番号 特願平5-183101
(2)出願日 平成5年(1993)7月12日

(7)出願人 000004112
株式会社ニコン
東京都千代田区丸の内3丁目2番3号
(12)発明者 新倉 宏
東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株
式会社ニコン内
(12)発明者 三浦 義広
東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株
式会社ニコン内

(64)【発明の名称】フォトクロミックプラスチックレンズ

(67)【要約】

【課題】 フォトクロミック性能の優れたプラスチックレンズを得る。

【解決手段】 本願発明のレンズは、光重合樹脂からなるプラスチックレンズ基材の表面近傍にフォトクロミック有機化合物が含浸されている。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 光重合樹脂からなるプラスチックレンズ基材の表面近傍にフォトクロミック有機化合物が含浸されていることを特徴とするフォトクロミックプラスチックレンズ。

【請求項 2】 表面近傍にフォトクロミック有機化合物が含浸されている光重合樹脂からなるプラスチックレンズ基材上に、CVD法により形成された屈折率がほぼ一定のハードコート層を有することを特徴とするフォトクロミックプラスチックレンズ。

【請求項 3】 表面近傍にフォトクロミック有機化合物が含浸されている光重合樹脂からなるプラスチックレンズ基材上にCVD法により形成された屈折率がほぼ一定のハードコート層が形成されており、前記ハードコート層と前記基材との間に前記基材と前記ハードコート層の屈折率の差異を調整するように厚さ方向に向かって屈折率が徐々に変化している変性層を有することを特徴とするフォトクロミックプラスチックレンズ。

【請求項 4】 前記CVD法がプラズマCVD法またはプラズマエンハンスCVD法であることを特徴とする請求項2, 3記載のフォトクロミックプラスチックレンズ。

【請求項 5】 前記ハードコート層がS₁およびS₁を有する化合物からなることを特徴とする請求項2, 3, 4記載のフォトクロミックプラスチックレンズ。

【請求項 6】 前記変性層からS₁系およびS₁系化合物の少なくとも一方を含む化合物からなることを特徴とする請求項3, 4, 5記載のフォトクロミックプラスチックレンズ。

【請求項 7】 液状の光重合樹脂を鋳型に注入し、前記鋳型に光を照射し前記注入された光重合樹脂を硬化させることによりプラスチックレンズ基材を形成し、液状フォトクロミック有機化合物を前記基材表面に塗布することにより前記基材表面近傍に前記フォトクロミック有機化合物が含浸された領域を形成する工程を有するフォトクロミックプラスチックレンズの製造方法。

【請求項 8】 液状の光重合樹脂を鋳型に注入し、前記鋳型に光を照射し前記注入された光重合樹脂を硬化させることによりプラスチックレンズ基材を形成し、液状フォトクロミック有機化合物を前記基材表面に塗布することにより前記基材表面近傍に前記フォトクロミック有機化合物が含浸された領域を形成し、前記フォトクロミック有機化合物が含浸された領域が形成された前記基材表面上にS₁を含む有機化合物ガスと酸素ガスとの混合ガスを用い、CVD法またはPE-CVD法により屈折率がほぼ一定のハードコート層を形成することを特徴とするフォトクロミックプラスチックレンズの製造方法。

【請求項 9】 液状の光重合樹脂を鋳型に注入し、前記鋳型に光を照射し前記注入された光重合樹脂を硬化させることによりプラスチックレンズ基材を形成し、液状フ

オトクロミック有機化合物を前記基材表面に塗布することにより前記基材表面近傍に前記フォトクロミック有機化合物が含浸された領域を形成し、前記フォトクロミック有機化合物が含浸された領域が形成された前記基材表面上にS₁を含む有機化合物ガスおよびS₁を含む有機化合物ガスの少なくとも一方を用い、CVD法またはPE-CVD法により厚さ方向に向かって、屈折率が変化している変性層を形成し、前記変性層上に、S₁を含む有機化合物ガスと酸素ガスとの混合ガスを用い、CVD法またはPE-CVD法により屈折率がほぼ一定のハードコート層を形成することを特徴とするフォトクロミックプラスチックレンズの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、フォトクロミックプラスチックレンズに関し、特にレンズ上にCVD法により形成されたハードコート層等のコーティング層が形成されたレンズ及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 プラスチックレンズ、特に眼鏡レンズにおいて、日光や照明光その他の光が強すぎる場合には目を保護するためにサングラスを着用することが多い。また最近では、ファッションとしてサングラスを掛けことがある。サングラス用のレンズは着色しており、光（特に目に有害な紫外線）を遮断することができる。しかし、周囲が暗い場所では光を遮断しきるので、周囲が見えなくなってしまい、そのため、暗所においてはサングラスを外さなければならなかった。特に、光が強すぎる場合と、周囲が暗い場合が頻繁に繰り返されるときには、サングラスの掛け外しが煩わしいものだった。更に、近視、遠視又は老眼用などの矯正レンズを着色し、着色したレンズをフレームに枠入れしてなるサングラスの場合には、着色していない通常の眼鏡も用意しなければならない。そのため、眼鏡の掛け外しの煩わしさに加え、眼鏡の費用負担が2倍になってしまった問題点があつた。

【0003】 そこで、フォトクロミック眼鏡レンズが提案された。フォトクロミックとはフォトクロミズムを示すことを言い、フォトクロミズムとは、「日光又はが銀灯からの光のように紫外線を含む光」が照射されたときにフォトクロミック化合物の分子構造が変化することにより着色又は変色し、照射が停止されたとき、あるいは暗所に置いたとき、分子構造が元の構造に戻り無色又は元の色に戻る現象を言う。

【0004】 最初に実用化されたフォトクロミック眼鏡レンズは、レンズ基材がガラス製であり、フォトクロミック化合物としてハロゲン化銀が使用されていた。しかし、ガラス基材は重く、着用時に不快感を与えるものであった。そのため最近ではプラスチック製のいわゆる基材が主流となっている。プラスチック製レンズ基材を用

い、フォトクロミック眼鏡レンズを製造しようとする場合、従来のガラス製のレンズ基材を使用していたフォトクロミック化合物であるハロゲン化銀は使用できなかった。これは、ハロゲン化銀はガラス環境の中でしかフォトクロミズムを行きないからである。

【0.0.1.0】その後、ガラスモノコーン基材に対するフォトクロミック化合物として、有機モノマーのフォトクロミック化合物が開発され、フォトクロミック有機化合物をガラスモノコーン基材に含有させてなるフォトクロミック眼鏡レンズが開発された。このようないいのは、例えば、フォトフレーなどの商品名（株式会社ニコソ製）で既に販売されている。

【0.0.1.1】ガラスモノコーン基材の材料としては、加熱重合により合成する材料を用いていた。加熱重合とは、出発原料であるモノマーを重合して樹脂（ポリマー）を製造する際に、反応エタノールとして熱を供給するものである。眼鏡レンズ用ガラスモノコーン材料として最も歴史が古く、かつ普及しているモノマー（液状）は、ジエチルアセト酸セタウレオカルボン酸エーテル（通称：EDTA-3S）である。一般にはこのモノマーに重合開始剤を添加した上で鋳型の中に注ぎ入れ、通常、約10℃～90℃で約1.7～7.2時間加熱するとモノマーが重合して硬化する。その後、鋳型を外すと、プラスチック製のレンズ基材が得られる。

【0.0.1.2】フォトクロミック有機化合物をガラスモノコーン基材に含有させる方法には大別して2通りある。第1の方法は、フォトクロミック有機化合物とガラスモノコーン基材となる樹脂又はそのモノマーとを予め混合しておき、この混合物を鋳型に入れ、これを重合硬化する方法である。第2の方法は、ガラスモノコーン基材表面近傍にフォトクロミック有機化合物を含浸させる方法（含浸法又は浸漬法）である。これらの方法は、例えば、特開昭60-11083号公報、特開昭61-225402号公報で提案されている。

【0.0.1.3】また、フォトクロミックレンズ表面の耐擦傷性を向上させる目的で、有機モノマー化合物等の材料によりハートコート層を形成していた。ハートコート層は、液状の有機モノマー化合物にレンズ基材を浸漬し、基材表面に液状の有機モノマー化合物を付着させ、これを硬化させることによって形成されていた。また必要に応じて、ハートコート層上に無機酸化物からなる反射防止膜を形成したり反射防止膜上に、有機モノマー化合物によく軟性を付与する樹脂で防止層を形成することも行われていた。反射防止膜の形成方法としては真空蒸着法が一般的であり、水や干防止層の形成方法としては、ハートコート層の形成方法と同様に液状の有機モノマー化合物にレンズ基材を浸漬し、基材表面に液状の有機モノマー化合物を行着させた浸漬法で形成されていた。最近では真空蒸着法等により形成されている。

【0.0.1.4】

【発明が解決しようとする課題】本発明者等は、従来の加熱重合により合成する材料を用いプラスチック製のレンズ基材を製造することにした。そして、このようなガラス基材を用いて、従来の方法でハートコート層の形成を行うトクロミックレンズを製造した。そして、製造されたレンズを様々な環境下で使用したか、特に研究所と諸所が検査送れるような場所で使用した場合、満足のいくフォトクロミック性能を得ることができなかった。また製造コストの削減するためには製造時間の短縮化を図る必要があった。

【0.0.1.5】更に、浸漬法によりフォトクロミック有機化合物を付着させたガラス基材にハートコート層を形成したフォトクロミックレンズは、ハートコート層を形成しないガラスに比べフォトクロミック性能が劣る問題点があつた。またハートコート層を形成しないこの場合、耐擦傷性には弱さがある問題点も生じた。

【0.0.1.6】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記問題点を解決するために、まずフォトクロミック有機化合物のモノマーの含有方法を検討した。そこで、様々な条件を変え前記した第1、第2の方法をそれぞれ試みた。その結果、第1の方法であるモノマーに手めりフォトクロミック有機化合物を混合させこれを硬化させる方法では、フォトクロミック有機化合物が混合されたモノマーを無駄にすることが多く、多品種のレンズの製造には適当でない方法であり、この方法ではコスト削減の問題点を解決することはできないことが判った。そこで、第2の方法である浸漬法を試みた。その結果、多品種のレンズの製造に対応でき第1の方法に比べ低成本にて製造可能であることが判った。本発明者等は、第2の方法である浸漬法で製造することによりコスト削減の問題点を解決することにしたが、異なるコスト削減を実現するために、更に研究を進めた。

【0.0.1.7】次に本発明者等は、フォトクロミック有機化合物のモノマーに対する含浸性に着目しフォトクロミック有機化合物の材料について研究した。しかし、従来の加熱重合では成するモノマーに適する材料を見いだすことはできなかつた。そこで本発明者等は、視点を変えてモノマーの材料について範囲研究を行つた。本発明者等は、ポリマー中に入り込むフォトクロミック有機化合物に着目した。そして通常の加熱重合ではあるモノマーでは、硬化後の結合状態が強固になつてしまつてモノマーの化合物がその化合物の結合間隙（隙間）に入らなくなつたのに、フォトクロミック有機化合物の浸透性が低いことが判つた。一方加熱重合された結合を有するガラスモノコーン基材では、着色、浦色等におけるガラスモノコーン基材内のフォトクロミック有機化合物の構造変化に制限を受けるためにフォトクロミック有機化合物の完完全な構造変化が出来ず、フォトクロミック性能を十分に發揮することができないことが判

51

った。

【0013】そこで、従来の加熱重合させるモノマーに
変え、光重合樹脂を用いることにした。その結果、光重
合樹脂を用いた場合、フォトクロミック有機化合物の
浸透性が優れていることが判った。また、着色時の濃度も
十分得られフォトクロミック性能も優れることが判
った。これは、光重合樹脂の硬化後の分子構造に起因する
ものと思われる。つまり、光重合樹脂の硬化後の分子構
造は、加熱重合樹脂に比べ、隙間の多い構造であるため
に、フォトクロミック有機化合物が分子間に入り込み易く、
フォトクロミック有機化合物の分子構造変化も制限なく十分に変化することができるためであると思われ
る。

【0014】しかし、光重合樹脂を用いた場合、表面硬度
が低くなることが判った。そのため、ハードコート層を形成
する必要性がより高くなり、前記ハードコート層形成に
関わる問題点の解決が重要となつた。本発明者らは、光重
合樹脂を用いフォトクロミック有機化合物を付着させたレンズ基材上に、従来のように有機ケイ素化合物
に浸漬することによりハードコート層を形成した。
その結果、やはり前記したハートコート層を形成したレンズの問題点が生じた。銳意研究の結果、ハードコート
層を形成したレンズのフォトクロミック性能が劣る原因
は、ハードコート層形成時に有機ケイ素系化合物中に浸
漬する際、プラスチックレンズ基材表面近傍に存在する
フォトクロミック有機化合物が有機ケイ素系化合物液中
に溶出しフォトクロミック有機化合物の構造、存在環境
に影響を与えるためであることが判った。また耐擦傷性
にばらつきが生じる原因是、やはりハードコート層形成
時に有機ケイ素系化合物中に浸漬する際、有機ケイ素系
化合物中にフォトクロミック有機化合物が溶出し、有
機ケイ素系化合物の成分が変化してしまうためであるこ
とが判った。そして、フォトクロミック有機化合物が有
機ケイ素系化合物液を汚染するために、ハードコート液の
交換頻度が多くなってしまうことも判明した。

【0015】これら問題点を解決するために、成膜方法
である浸漬法を改善することを試みた。その結果、従来
の浸漬法による成膜方法に変え、CVD法によりハード
コート層を成膜することにした。CVD法は、浸漬法と
異なりレンズ基材とハートコート層となる材料とが直接
接触するがないために材料を汚染することもない。
また、乾式法であるためにフォトクロミック有機化合物
中に浸透することもなく、フォトクロミック有機化合物
の分子構造に影響与えることもない。更に、CVD法に
より形成されたハードコート層は、フォトクロミック有
機化合物が含浸されたレンズ基材とより強固に密着する
ことが判った。

【0016】そこで本願発明は第1に「光重合樹脂から
なるプラスチックレンズ基材の表面近傍にフォトクロミ
ック有機化合物が含浸されていることを特徴とするフォ

トクロミックプラスチックレンズ（請求項1）」を提供
する。第2に「表面近傍にフォトクロミック有機化合物
が含浸されている光重合樹脂からなるプラスチックレン
ズ基材上に、CVD法により形成された屈折率がほぼ一
定のハードコート層を有することを特徴とするフォトクロ
ミックプラスチックレンズ（請求項2）」を提供す
る。第3に「表面近傍にフォトクロミック有機化合物が
含浸されている光重合樹脂からなるプラスチックレンズ
基材上にCVD法により形成された屈折率がほぼ一定の
10 ハードコート層が形成されており、前記ハートコート層
と前記基材との間に前記基材と前記ハードコート層の屈
折率の差異を調整するように厚さ方向に向かって屈折率
が徐々に変化している変性層を有することを特徴とする
フォトクロミックプラスチックレンズ（請求項3）」を提
供する。第4に「前記CVD法がプラズマCVD法または
20 プラズマエンハンスCVD法であることを特徴とする請
求項2、3記載のフォトクロミックプラスチックレンズ
（請求項4）」を提供する。第5に「前記ハードコート層がS1およびS2を有する化合物からなることを特
徴とする請求項2、3、4記載のフォトクロミックプラス
チックレンズ（請求項5）」を提供する。第6に「前記
変性層がS1系および、またはS1系化合物の少なくとも一方を含む化合物からなることを特徴とする請求項
3、4、5記載のフォトクロミックプラスチックレンズ
（請求項6）」を提供する。第7に「液状の光重合樹脂
を鋳型に注入し、前記鋳型に光を照射し前記注入された
光重合樹脂を硬化させることによりプラスチックレンズ
基材を成形し、液状フォトクロミック有機化合物を前記
30 基材表面に塗布することにより前記基材表面近傍に前記
フォトクロミック有機化合物が含浸された領域を形成す
る工程を有するフォトクロミックプラスチックレンズの
製造方法（請求項7）」を提供する。第8に「液状の光
重合樹脂を鋳型に注入し、前記鋳型に光を照射し前記注入
された光重合樹脂を硬化させることによりプラスチック
40 レンズ基材を成形し、液状フォトクロミック有機化合物
を前記基材表面に塗布することにより前記基材表面近
傍に前記フォトクロミック有機化合物が含浸された領域
を形成し、前記フォトクロミック有機化合物が含浸され
た領域が形成された前記基材表面上にS1を含む有機化
合物ガスと酸素ガスとの混合ガスを用い、CVD法または
PVD法により屈折率がほぼ一定のハードコート層を形
成することを特徴とするフォトクロミックプラス
チックレンズの製造方法（請求項8）」を提供する。第
9に「液状の光重合樹脂を鋳型に注入し、前記鋳型に光
を照射し前記注入された光重合樹脂を硬化させることに
よりプラスチック基材を成形し、液状フォトクロミ
ック有機化合物を前記基材表面に塗布することにより
前記基材表面近傍に前記フォトクロミック有機化合物
が含浸された領域を形成し、前記フォトクロミック有機化
合物が含浸された領域が形成された前記基材表面上にS

を含む有機化合物ガスおよび、 β を含む有機化合物ガスの少なくとも一方を用い、UV法またはIR法により異性質方向に向かって、屈折率が変化している反応質を形成し、前記反応質上に、 α を含む有機化合物ガスと酸素ガスとの混合ガスを用い、UV法またはIR法による屈折率がほぼ一定のルテニア層を形成することを特徴とするフタリジドヒドロゲラフタリカルボニル製造方法（請求項3）を提供する。

[1]

【発明の実施の形態】本発明では、ポリウレthane等の
基材に光重合樹脂を用いる。これは、液体モノマーに
て（本明細書では紫外線、可視光、赤外線、X線、電子
線等の活性エネルギー、モノマーの光触として光と言ふ）を照射す
ると、それにより重合硬化を起こすことにより得られる。
モノマーは透明な铸型（例えば、ガラス製）に入れられてお
り、铸型はいづれも形（例えば眼鏡、メガネ）をしたキ
ャビティを有する。このキャビティ内にモノマーを入れて光
を照射する。そうして、モノマーが重合硬化した後、
铸型を外すば、いづれも基材が得られる。

【ううこ】これらのものも町も好きじゃ。エモン生不饱和单量体は、イオウ含有び「メタ」アクリルート類、

9

キシオキシプロピル（メタ）アクリレート等のモノ
（メタ）アクリレート化合物：エチレングリコールーリ
（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールーリ（メ
タ）アクリレート、トリエチレングリコールーリ（メ
タ）アクリレート、テトラエチレングリコールーリ（メ
タ）アクリレート、ベンタエチレングリコールーリ（メ
タ）アクリレート、ノナエチレングリコールーリ（メ
タ）アクリレート等のポリエチレングリコールのジ（メ
タ）アクリレート化合物：ブロビレングリコールーリ
（メタ）アクリレート、ジブロビレングリコールーリ
（メタ）アクリレート、トリブロビレングリコールーリ
（メタ）アクリレート、テトラブロビレングリコール
（メタ）アクリレート、ノナブロビレングリコール
のジ（メタ）アクリレート化合物：ブチレングリコ
ール（メタ）アクリレート、ジブチレングリコール
（メタ）アクリレート、トリブチレングリコール
（メタ）アクリレート、テトラブチレングリコール
（メタ）アクリレート、ノナブチレングリコール
（メタ）アクリレート等のポリブチレングリコールのジ
（メタ）アクリレート化合物：1, 3-ブチレングリコ
ール（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサメチレ
ンジ（メタ）アクリレート、1, 14-テトラデカメ
チレンジ（メタ）アクリレート、ボオベンテルグリコ
ール（メタ）アクリレート、ヒドロキシピロキシビ
パリン酸ネオパンチルグリコールのカブロラクトン付加
物のジ（メタ）アクリレート化合物：ネオベンテルグリ
コールアジペート（メタ）アクリレート、ジシクロ
ベンゼニル（メタ）アクリレート、2-(2-ヒド
30 ロキシ-1, 1-ジメチル)-5-ヒドロキシ（メタ）
アクリレート、トリメチロールプロパンートリ（メタ）
アクリレート、ジトリメチロールプロパン-テトラ（メ
タ）アクリレート、ベンタエリスリトールベンタ（メ
タ）アクリレート、ジベンタエリスリトールベキサ（メ
タ）アクリレート、ジ（メタ）アクリロイルオキシエチ
ルイソシアヌレート、トリス（メタ）アクリロイルオキ
シエチルイソシアヌレート、2, 2-ビスク(4-（メ
タ）アクリロイルオキシフェニル）-2-プロパン、2, 2-
ビスク(4-（メタ）アクリロイルオキシ)ベンタエトキ
シフェニル-2-プロパン、2, 2-ビスク(4-（メタ）
アクリロイルオキシベンタエトキシフェニル)-2-プロパン
、2, 2-ビスク(4-（メタ）アクリロイルオキシエトキ
シ-3, 5-ジブロモフェニル)-2-ブロパン、2, 2-ビ
スク(4-（メタ）アクリロイルオキシエトキシフェニル
-3, 5-ジブロモフェニル)-2-ブロパン、2, 2-ビ
スク(4-（メタ）アクリロイルオキシエトキシ-3-フ
ニルフェニル)-2-ブロパン、ビスク(4-（メタ）アクリ
ロイルオキシエトキシフェニル)-2-スルフォン、ビスク

4-メタ-アクリロイルオキシペタエトキシエニル-アクリルオルボン、ビラ（4-メタ-アクリロイルオキシエトキシ-3、5-オメチルフェニル、ースルホネル、ビス（4-メタ-アクリロイルオキシエニルエーテル、ビス（4-メタ-アクリロイルオキシエトキシ-3、5-オメチルフェニル、4-ビス（4-メタ-アクリロイルオキシエトキシエニル）-1,4-ブタジエン、ビラ（4-メタ-アクリロイルオキシエトキシエニル）-3,5-オメチルフェニル、ビス（メタ-アクリロイルオキシエトキシ-3,5-オメチルエーテル、4-メタ-アクリロイルオキシエトキシエニル、4-メタ-アクリロイルオキシエトキシエニルエーテル、ビラ（メタ-アクリロイルオキシエトキシ-3,5-オメチルエーテル等の多官能性モノマー）アクリル酸モノマー化合物；マチレジ、1-ヒドロアチレジ、ブロモエチレジ、ジビニルエチゼジ、1-エビニルエチゼジ、1-エビニルエタレジ、2-セニルナフタリ、1-、3-、5-エビニルビロ-4-ヒドロ等のビニル化合物；ジエチル、グリコールビスアミノカルボニル、カルボキシルビスアミノカルボニル、ジアミノカルボタリート、ジアミノカルボタレート等のアミノ化合物；（メタ-アクリロイル酸セバジウム、鉛、アンチモン、チタン、錫、亜鉛等の金属塗があげられる。これらは一種もしくは二種以上の混合で使用される。

【りりきり】また、二重結合以外のモノマーも使用することができる。例えばモノマーとして分子内に少なくとも2個のイソシアネート基を有する脂肪族または芳香族齐聚イソシアネート化合物が少なくとも一種と、分子内に少なくとも2個のチオウ基を有するポリ齐聚化合物が少なくとも一種と、-OC(=O)-基と-SH基に比があり、5から10のモル比であるように混合した組成物(A)を使用することもできる。

【ヨリ2-1】組成物(A)のうち、分子内に少なくとも2個のチオニアート基を有する脂肪族または芳香族系ポリマー(A)アート化合物の具体例としては、イソブチルチオニアート、ジメチルチオニアート、4-メチルチオニアート、4-エチルチオニアート、4-ブロモチオニアート、4-ブロモ-2-メチルチオニアート、4-ブロモ-2-エチルチオニアート、4-ブロモ-2-メチル-2-エチルチオニアート、4-ブロモ-2-メチル-2-エチル-2-チオニアート等があげられる。
【ヨリ3-1】また、分子内に少なくとも2個のチオニアート基を有するオーキッド化合物の具体例としては、4-(2-メチルチオニアート)エチルエーテル、エチルチオニアートジメチルエーテル、メチルチオニアートジメチルエーテル、メチルチオニアートジエチルエーテル、メチルチオニアートジブロモエチルエーテル等があげられる。

（三）在於社會上，我們應當有著對社會的責任感。我們應當為社會的進步而努力，為社會的發展而貢獻。我們應當為社會的問題而憂心，為社會的前途而奮鬥。

(四) 1-アセトカルボン酸(1-ヒドロキシ-1-カルボキシエチル)、1-ヒドロキシ-1-カルボキシエチル-1-オキシ、1-ヒドロキシ-1-カルボキシエチル-1-オキシ-1-カルボキシエチル、4-ジフェニルカルボキシエチルアセトフェノン、4-ヒドロキシアセトフェノン、4-ヒドロキシアセトフェノン、1-ヒドロキシ-1-カルボキシ-2-(チル)カルボン酸、1-オキシ等のアセトカルボン酸化合物、(5) 1-アセトカルボン酸(1-ヒドロキシ-1-カルボキシエチル)、4-ヒドロキシ-1-カルボン酸(1-ヒドロキシ-1-カルボキシエチル)、3-ヒドロキシ-1-カルボン酸(1-ヒドロキシ-1-カルボキシエチル)、(6) 1-アセトカルボン酸(1-ヒドロキシ-1-カルボキシエチル)、3-ヒドロキシ-1-カルボン酸(1-ヒドロキシ-1-カルボキシエチル)。

30 以上（レ等の）（アエ）手仕合物で、これらは都内
あればまたは都間で併用することができる。

【りゆう4】また、重合イニシエーターとポリマー化成物との附加反応のために使用される重合開始剤としては、ウツロビ酸ジチオカルボキシ錫、酢酸トチルチオカルボキシ錫、塩化トチルチオカルボキシ錫等の有機錫化合物が例示される。光重合開始剤はモノマーの1/10重量部當たり、一般に10%程度の重量部當である。モノマーには、そのほか必要に応じて、酸化防止剤、黄度防止剤、抗久線吸収剤、アーバーイナント剤、顔料等の各種の添加剤を添加する。

ビロ（イントリノ）ナフトビラニ、スピロ（イントリノ）キノピラニ、スピロ（イントリノ）ベンスオキサシン、クロメン（すなれもヘンゼラ）およびナフトビラン、金属ジチ（ストート化合物、フルギトまたはフルギミドおよびスピロ（ジ）ヒドロイソドリジ）などである。

【0026】フォトクロミック有機化合物を溶解させる有機溶剤として、ベンゼン、トルエン、エチルアセテート、メチルエチルケトン、アセトン、エチルアリコール、メチルアリコール、アセトアニリル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールメチルエーテル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルオキシド、メチルセロソルブ、モルホリンおよびエチレングリコール等を用いることができる。またフォトクロミック有機化合物を透明なポリマー類またはコポリマー類と調合した溶液、ポリマー類と有機溶剤との混合物を用いることができる。このような溶液の例として、ポリビニルアセテート-アセトン溶液、ニトロセルロース-アセトニトリル溶液、ポリビニルクロリド-メチルエチルケトン溶液、ポリメチルメタクリレート-アセトン溶液、セルロースアセテート-ジメチルホルムアミド溶液、ポリビニルビロリドン-アセトニトリル溶液、ポリスチレン-ベンゼン溶液エチルセルロース-メチレンクロリド溶液、セルロース・アセテート-塩化メチレン溶液、セルロース・トリアセテート-塩化メチレン溶液、セルロース・アセート・プロピオネート-塩化メチレン溶液、セルロース・アセテート・ブチレート-塩化メチレン溶液などがある。

【0027】転写法では、フォトクロミック有機化合物を含んだ塗料を使う。塗料はビヒクルと必要に応じて溶媒とからなる。ビヒクルとなる樹脂の例は、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリビニルブチラール、塩化ビニルと酢酸ビニルとのコポリマー、塩化ビニルと塩化ビニリデンとのコポリマー、ポリブロビオニ酸ビニル、酢酸ブロビオニ酸セルロース、ポリアクリル酸メチル、ブチルのようなアクリル酸及びメタクリル酸の低級アルキル（C₁～C₄）エステル、例えばメチルエステル、エチルエステル、ブチルエステル、イソブチリエステルの重合物；及びポリ塩化ビニル約9部とポリメタクリル酸メチル約1部から成る塗料とポリメタクリル酸メチル約1部から成る塗料約1部とポリメタクリル酸メチル約9部までの混合物などである。溶媒の例には、トルエン、ベンゼン、キシリレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルクロロホルム、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジクロロキサン、酢酸エチル、酢酸ブロビル、酢酸イソブロビル、酢酸イソブチル、酢酸ブチル、イソブチロノール、エチルアセトール、ブタノール、イソブロバノール、セメントキシエタノール、アセトナ、及びかかる溶媒の混合物が含まれる。ビヒクルが水溶性または水分散性樹脂の場合は、溶媒として水を使

用することもできる。

【0028】塗料は、一般に、約0.005～5重量%のフォトクロミック有機化合物と約2～10重量%のビヒクルと約8.5～9.7重量%の溶媒とからなる。このよき塗料をレンズ基材に塗布し、溶媒を蒸発させるとレンズ基板上に塗膜が残る。塗膜方法としては、ディップシング、スプレー、スピンドコート、ハケ塗りなどが採用される。この塗布膜付きレンズ基材を約7.0～16.0℃で20分～8時間程度加熱すると、塗膜中のフォトクロミック有機化合物がレンズ基材に移転する（含浸又は浸透又は転写）されることになる。

【0029】こうしてプラスチックレンズ基材へのフォトクロミック有機化合物の含浸が終了した後に塗膜をレンズ基材から外す。こうして、本発明の目的とするフォトクロミック眼鏡レンズが得られる。本発明においては公知のフォトクロミック化合物が何ら制限なく採用される。例えば、（1）クロムンとその誘導体、（2）フルギドまたはフルギミド化合物を挙げることができる。

【0030】前記のフォトクロミックの配合割合は、フォトクロミック成形体の总量1.0重量部に対して0.01～1.0重量部、好ましくは0.05～3重量部とする。本発明におけるフォトクロミック成形体中のフォトクロミック化合物のフォトクロミック性能、耐光性を紫外線安定剤を添加することで向上させることができる。例えば、硫黄系酸化防止剤、ヒンダードフェノール酸化防止剤、ヒンダードアミン光安定剤、一重項酸素消光剤などを添加することにより良好な結果が得られる。具体的に商品名を上げると、シアソープUV1084、シアソープ3346（以上、アメリカンサイアナミド社製）；JIV-チェックAM101、UVチェックAM105（以上、フェロコーポレーション社製）；イルガヌップ2002、チスピニ765、チスピニ144、キマソープ944、チスピニ622、イルガヌップス1010、イルガヌップス245（以上、チハガイギー社製）；ライレックスN.B.C（デュボン社製）；シアソープ3346（アメリカンサイアナミド社製）；サノールLS-1114、サノールLS-744、サノールLS-2626（以上、三共（株）社製）；スミライザーグA-SR、スミライザーグM、スミライザーグB-SM-S、スミライザーグWN-R、スミライザーグS、スミライザーグBHT、スミライザーグP-D、スミライザーグPL-R、スミライザーグTP-S、スミライザーグMB（以上、住友化学社製）；マークAO-500、マークAO-200、マークAO-300、マークAO-330、マークAO-23（以上、アデカ・アーガス社製）；アシチオキシダントシH P.M-12（S-E.I. S社製）などが上げられる。

【0031】前記の紫外線吸収剤の配合割合は、フォトクロミック成形体の总量1.0重量部に対して、0.01～3.0重量部、好ましくは0.05～3重量部とする。好ましくはフォトクロミックプラスチックレンズ上

に傷付き防止の為にハートコート層を設ける。本発明では、CVD法 (chemical vapour deposition)、好ましくはPE-CVD法 (Plasma-enhanced chemical vapour deposition) を用いる。これは、減圧容器内にアルゴキシ基含有有機チタニア化合物及びアルゴキシ基含有有機珪素化合物の各モノマーを気体状態にして、プラズマ雰囲気中に導入し、基材上にそれらのモノマーからプラズマ反応で生成されるアルゴキシ基含有有機珪素化合物によりハートコート層を形成するものである。好ましくは、基材とハートコート層との間に屈折率を変化させながら薄膜堆積させていくことにより変性層を形成する。本願発明において変性層とは、基材側からハートコート層側に向かって屈折率が徐々に変化し、両者の屈折率差を調整している層である。また、この変性層を形成することにより耐衝撃性を向上することも可能である。

【0103】 プラズマチャックレフ基材に変性層及び、またはハートコート層を形成する場合の材料としては、丁子系及び、またはS系アルゴキシ基含有有機化合物からなるモノマーがあげられる。そしてこれと酸素ガスを真空室へ導入し、プラズマ雰囲気中で反応させ基材上に薄膜を堆積させる。本発明において使用されるプラズマCVD法は、原料ガスに熱エネルギー及び電気的エネルギーを与えることにより放電させ、そのプラズマ雰囲気中の非熱平行状態において反応を促進させ、基板上に薄膜を堆積させる方法であり、通常使われてゐるものには平行平板電極型、容量結合型または誘導結合型等が用いられる。特に本発明においては、真空室の垂直方向にカソードとアノードを対向的に配置し、真空室外の上下方向に電磁コイルを配置し、カソードとアノードとの間に、カソードセルタイプの基板ホルダーを垂直に設けるプラズマ促進CVD (PECVD) 法により形成することが好適である。つまり、この方法によれば、プラズマ密度を増加させ、基材へのダメージ損傷なしに伝統的に均一化せられるため、眼鏡用プラズマチャックレフなどには非常に最適な手法である。

【0103】 ハートコート層、変性層は、アルゴキシ基含有有機チタニア化合物及び(あるいは)アルゴキシ基含有有機珪素化合物が好ましく、各々下記一般式 (1) 及び (2) で示される。

丁子 (n=1~4)

(式中、Rはアルキル基である。)

R₁ × S₁ (1) R₂ (4-n) (2)

具体的には、本発明において変性層及び、あるいはハートコート層に用いられる丁子系S系アルゴキシ基含有有機化合物の丁子系では、チタニウムジブロピオレート、チタニウムジチオレート、チトラチップロボキシチタン、チトランマリブチリチタヌ、チトランセチルヘキシル、チクナート、ジエトキシチタノビタ、ア

セチルアセトナート、チタニウマセチルアセトナート、チタニウマセチルアセテート、チタニオクチリグリコート、チタニウラクチート、チタニラムテートエチルエチル、チタニウムエタノーラムエステート等が上げられる。また、S系ではチタニエトキシカルボン、チタニエトキシカルボン酸、チタニエトキシカルボン酸、チタニエトキシカルボン酸、チタニエトキシカルボン酸、チタニエトキシカルボン酸等が好適に用いられる。これらの丁子系、S系アルゴキシ基含有有機化合物はその一種類を単独で用いても良い、二種類以上を併用してもよい。

【0103-4】 ハートコート層の膜厚は、10nm、10μmであることが好ましい。また変性層の屈折率は、プラズマチャックレフ基材と接する領域は、基材の屈折率とほぼ同じである。ハートコート層に近づくなるにつれ屈折率が低くなることが好ましい。変性層中の丁子系アルゴキシ基含有有機化合物はその一種類を単独で用いても良い、二種類以上を併用してもよい。

【0103-5】 さらに、ハートコート層上に反射防止膜を形成しもよい。反射防止膜は真空蒸着法、CVD法、スパッタリング法を用い、無機酸化物で形成可能である。また、必要に応じて反射防止膜上にさらにF_x系及び、または珪素系有機化合物からなる反射防止層を形成することもできる。また、本発明において反射防止層に用いられる有機シリザン化合物として下記単位式で示す

CH₂ = CH₂ - S₁ (3) (4)

(ここに、Sは正の整数) のものが好適に用いられる。

【0103-6】 一般には、ポリシリカゲル系重合物またはポリアルコロアルキル基含有化合物を重合してなる重合物を用いる。次に、本発明によるハートコート層の製造方法について説明する。丁子系及び、またはS系アルゴキシ基含有有機化合物が入った容器が真空室内に接続されたり、この容器を外部から加熱することにより、気化させて真空室内導入する同時に酸素ガスも導入する。その時の各々のガスの流量はそれそれの目的にあつたものを適宜に選択すればよいが、好ましくは、S系アルゴキシ基含有有機化合物のガスの場合に、1~200cc/M、丁子系アルゴキシ基含有有機化合物のガスの場合は3~20cc/MのM、また酸素ガスは5~20~25cc/MのMをそれぞれ単独若しくは併用させて真空室内流す。また、その際の真空室内の圧力を、10~1~10Paの範囲で安定させ、カーボン側に高周波2~3、1kWを印加する。それと同時に、真空室外部に設置されている電磁石コイルに電流を流し、プラズマ雰囲気中に境界がかかるようにして低気圧アース放電を安定化させる。また、このような境界の左右に於て、対向する電極の間には電場が起り、プラズマ中のアルゴは基板オレンダー側に加速される。また、この電場により、

プラズマ密度が均一化され、基板へのイオーン損傷および温度上昇などが抑制できる。従って、特にプラスチックレンズのような基板材料に薄膜を形成させる場合、イオーン損傷により樹脂基が破断されやすい材料や耐熱性の低い材料などを扱う場合、非常に有効な薄膜形成が可能となる。以上このような手法により、プラスチックレンズ上に直接T₁系及びあるいはS₁系含有有機化合物薄膜からなるハードコート層及び、あるいは変性層を形成することができる。特に変性層を形成する場合は、モノマー・ガス導入時の流量及び、あるいは高周波出力（RFパワー）を正確に制御することにより、同じ薄膜内部において連続的に屈折率を変化させることが可能となる。

【0037】ハードコート層と変性層の両者を形成する場合は、ハードコート層の屈折率はほぼ一定にする。プラスチックレンズ基材材料の屈折率に応じて変性層の膜厚は約0.2～1.0μm必要となる。そのとき、変性層中のS₁とT₁の原子比はEDSで測定したときのバックグラウンドに対してS₁が0～30%、T₁が0～45%であり、かつ変性層中のS₁とT₁の原子比がS₁5～99%、T₁95～1%の範囲とすることが好ましく、これらの条件を満たすことで屈折率変性層の屈折率を1.48～1.75の間で変化させることが可能となる。そして多種類にわたる屈折率を持つ基材に対し干渉編等を制御することが可能となる。

【0038】本願発明では、好ましくはCVD法によるハードコート層を形成するが、従来の有機ケイ素化合物を用いハードコート層を形成することも不可能ではない。また、プラスチック基材上にプライマー層を設けてもよい。このときの材料としてはアクリルポリオールまたはポリエスチルポリオールとイソシアネートからなるウレタン系樹脂やポリビニルアセタール等を用いることも可能である。このプライマー層中には、屈折率調整等の目的で酸化チタン、酸化ケイ素、酸化スピ、酸化亜鉛等の酸化物微粒子を単独又は混合又は複合状態で添加することも可能である。

【0039】またハードコート層上に無機酸化物からなる反射防止膜を形成することも可能である。形成方法は、真空蒸着法、スパッタリング法等の乾式法が好ましい。

【0040】

【実施例1】以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例中の「部」は「重量部」である。
2. ヒビス(4-(メタ)アクリロイルオキシエニル)、オーブロパン4.0g、トリエチレンジリコール(メタ)アレートラリゴ、ベンジフェノン3.0g、ジメチルアミド、ウラムを混合し、ガラス板とエチレングリコール酸と二ルホム酸合体とから成るガスケットで構成された鋳型の中へ注入した。この鋳型の両面からの距離を1.0cmとし上下方向から2kWの高压水銀灯で数分間照射した。照

射後、鋳型から取り出したレンズを空気炉を用いて120℃で2時間加熱した。発色したときに580nmに吸収波長があるスピロオキサジンを2g、セルロース、アセテート、ブチレート1.0gを塩化メチレン1.0gに均一に分散させた溶液中へレンズを浸漬し、塗布した後、空気炉で120℃、1時間加熱した。レンズが冷めた後、アセトンで塗膜を落とし、太陽光に当てたところ、数分で透過率は約30%になった。

【0041】

10 【実施例2】実施例1と同様にレンズを成形し、発色時に600nmに吸収波長があるフルギミトを2g、セルロース、アセテート、ブチレート1.0gを塩化メチレン1.0gに均一に分散させた溶液中へレンズを浸漬し、塗布した後、空気炉で120℃、1時間加熱した。レンズが冷めた後、アセトンで塗膜を落とし、太陽光に当てたところ、数分で透過率は約30%になった。

【0042】

【実施例3】実施例1と同様にレンズを成形し、発色時に420nmに吸収波長のあるクロメンを2g、セルロース、アセテート、ブチレート1.0gを塩化メチレン1.0gに均一に分散させた溶液中へレンズを浸漬し、塗布した後、空気炉で120℃、1時間加熱した。レンズが冷めた後、アセトンで塗膜を落とし、太陽光に当てたところ、数分で透過率は約20%になった。

【0043】

【実施例4】実施例1と同様にレンズを成形し、発色したときに580nmに吸収波長のあるスピロオキサジンと発色時に420nmに吸収波長のあるクロメンを各2g、セルロース、アセテート、ブチレート1.0gを塩化メチレン1.0gに均一に分散させた溶液中へレンズを浸漬し、塗布した後、空気炉で120℃、1時間加熱した。レンズが冷めた後、アセトンで塗膜を落とし、太陽光に当てたところ、数分で視度透過率約45%に発色した。その時の色調はブラウンであった。

【0044】

【実施例5】実施例1と同様にレンズを成形し、発色したときに600nmに吸収波長のあるフルギミドを3.2gと発色時に420nmに吸収波長のあるクロメンを各0.8g、セルロース、アセテート、ブチレート1.0gを塩化メチレン1.0gに均一に分散させた溶液中へレンズを浸漬し、塗布した後、空気炉で120℃、1時間加熱した。レンズが冷めた後、アセトンで塗膜を落とし、太陽光に当てたところ、数分で視度透過率約45%に発色した。その時の色調はグレイであった。

【0045】

【実施例6】イソホロンジイソシアネート4.0g、トリメチロールプロパン-7-(β-チオブロピオネート)4.0g、アミニカルメタクリレート塩化トブチル錫リウムを混合し、ガラス板とエチレングリコール酸ヒニル共重合体とから成るガスケットで構成された鋳型の中へ注入

した。この鋳型の両面からの距離を1.0 mとし、上下方向から2 KWの高圧を銀灯で数分間照射した。照射後、鋳型から取り出したレジンを空気炉を用いて120℃で2時間加熱した。発色したときにも80℃に吸収波長のあるビロオキサジンと発色時に420 nmに吸収波長のあるウロタインを含じ、セミローラ・アセトナト・ボチ・エトキシラジカルガスを流量1.0 ml/minで1分間散布させた溶液中ハシラジンを浸漬し、空気炉を用いて120℃、1時間加熱した。シングルガラスを含めた後、アセトナトで塗膜を落とした。このレジンを太陽光に当てたところ、紫外线透過率約45%に発色し、その時の色調はグラウンドであった。

【シリ4-6】

【実施例7】実施例1で作製したレジンを超音波洗浄機に通して洗浄後、Blaizel社製PE-CVD装置の真空室に設置し、2.7×1.0×4.0 m³まで排気した後、メチルトリエトキシシランガスを流量1.0 ml/minで1 M流し、真空室の圧力が0.7 Paになるまで導入し、外部電磁石コイルに5 Aの電流を流すと同時にカーネートに高周波出力2 KWを3分間印加する。その後、カーネートに高周波出力を段階的に4.0 W/m³の割合で徐々に上げていき、1.2分間で2.5 KWに達するよう40に制御する。この1.2分間の間のモノマーガスの流量は1.80 S₀/Mにして一定にしておき、この工程において屈折率変性層を形成した。続いて酸素ガス流量を真空室に5.0 S₀/M流し、真空室圧力を0.1 Paにして2.0分間硬化層を形成した後、酸素ガス流量を1.00 S₀/Mに増加して、真空室へ流し真空室圧力を2.5 Paにすると同時に、カーネートの高周波出力を3 KWに変えて、さらに2.0分間硬化層を形成し、続いて最後に、酸素ガス流量を2.0 S₀/Mに増加して流し、真空室圧力はそのまま2.5 Paに保持するように排気系のコンタクトタンクを開くことにより調整し、カーネートの高周波出力はそのまま3 KWを保持した状態で、さらにまた硬化層を形成した。このレジンを太陽光に当てたところ、紫外线透過率は約3.5%となっ

た。
【シリ4-7】さらに別の真空蒸着装置に入れて、真空室の圧力が0.3~1.0 Paまで排気した後、A1.0 m²×B1.0 m²の順に多層の反射鏡出膜を1.3×1.0 m²×1.3×1.0 m²の圧力範囲で制御して、電子鉄蒸着で構成した。さらにハキサムチップヒータの入ったボックスが溶液槽内に浸漬した後、もう一度3.0分間加熱硬化して、次々カーネートとなる撥水性薄膜を反射鏡出膜上に形成した。このレジンを太陽光に当てたところ、紫外线透過率は約3.5%となつた。

【シリ4-5】

【実施例8】実施例1で作製したレジンを超音波洗浄機に通して洗浄後、Blaizel社製PE-CVD装置の真空室に設置し、2.7×1.0×4.0 m³まで排気した後、メチルトリエトキシシランガスを流量1.0 ml/minで1 M

流し、真空室の圧力が0.7 Paになるまで導入し、外部電磁石コイルに5 Aの電流を流すと同時に、カーネートに高周波出力2 KWを3分間印加する。その後、カーネートの高周波出力を段階的に4.0 W/m³の割合で徐々に上げていき、1.2分間で2.5 KWに達するよう40に制御する。この1.2分間の間のモノマーガスの流量は1.80 S₀/Mにして一定にしておき、この工程において屈折率変性層を形成した。続いて酸素ガス流量を真空室に5.0 S₀/M流し、真空室圧力を0.1 Paにして2.0分間硬化層を形成した後、酸素ガス流量を1.00 S₀/Mに増加して、真空室へ流し真空室圧力を2.5 Paにすると同時に、カーネートの高周波出力を3 KWに変えて、さらに2.0分間硬化層を形成し、続いて最後に、酸素ガス流量を2.0 S₀/Mに増加して流し、真空室圧力はそのまま2.5 Paに保持するように排気系のコンダクタレスをバルブオフリフィルを開くことにより調整し、カーネートの高周波出力はそのまま3 KWを保持した状態で、さらにまた硬化層を形成した。このレジンを太陽光に当てたところ、紫外线透過率は約3.5%となっ

【シリ4-9】

【実施例9】実施例3で作製したレジンを超音波洗浄機に通して洗浄後、Blaizel社製PE-CVD装置の真空室に設置し、2.7×1.0×4.0 m³まで排気した後、メチルトリエトキシシランガスを流量1.0 ml/minで1 M流し、真空室の圧力が0.7 Paになるまで導入し、外部電磁石コイルに5 Aの電流を流すと同時に、カーネートに高周波出力2 KWを3分間印加する。その後、カーネートの高周波出力を段階的に4.0 W/m³の割合で徐々に上げていき、1.2分間で2.5 KWに達するよう40に制御する。この1.2分間の間のモノマーガスの流量は1.80 S₀/Mにして一定にしておき、この工程において屈折率変性層を形成した。続いて酸素ガス流量を真空室に5.0 S₀/M流し、真空室圧力を0.1 Paにして2.0分間硬化層を形成した後、酸素ガス流量を1.00 S₀/Mに増加して、真空室へ流し真空室圧力を2.5 Paにすると同時に、カーネートの高周波出力を3 KWに変えて、さらに2.0分間硬化層を形成し、続いて最後に、酸素ガス流量を2.0 S₀/Mに増加して流し、真空室圧力はそのまま2.5 Paに保持するように排気系のコンダクタレスをバルブオフリフィルを開くことにより調整し、カーネートの高周波出力はそのまま3 KWを保持した状態で、さらにまた硬化層を形成した。このレジンを太陽光に当てたところ、紫外线透過率は約3.5%となっ

【シリ4-10】

【実施例10】実施例4で作製したレジンを超音波洗浄機に通して洗浄後、Blaizel社製PE-CVD装置の真空室に設置し、2.7×1.0×4.0 m³まで排気した後、メチルトリエトキシシランガスを流量1.0 ml/minで1 M

にM流し、真空室の圧力が0.7Paになるまで導入し、外部電磁石コイルに5Aの電流を流すと同時に、カソードに高周波出力2kWを3分間印加する。その後、カソードの高周波出力を段階的に4.0W・minの割合で徐々に上げていき、12分間で2.5kWに達するようく制御する。この12分間の間のモノマーガスの流量は1.80SCCMにして一定にしておき、この工程において屈折率変性層を形成した。続いて酸素ガス流量を真空室に5.0SCCM流し、真空室圧力を2.1Paにして20分間硬化層を形成した後、酸素ガス流量を1.00SCCMに増加して、真空室へ流し真空室圧力を2.5Paにすると同時に、カソードの高周波出力を3kWに変えて、さらに20分間硬化層を形成し、続いて最後に、酸素ガス流量を2.00SCCMに増加して流し、真空室圧力はそのまま2.5Paに保持するように排気系のコンダクタンスをパリアブルオリフィスを開くことにより調整し、カソードの高周波出力はそのまま3kWを保持した状態で、さらにまた硬化層を形成した。このレンズを太陽光に当てたところ、数分で透過率は約50%となつた。

【0051】

【実施例11】実施例5で作製したレンズを超音波洗浄機に通して洗浄後、Baird社製PECVD装置の真空室に設置し、2.7×1.0⁻¹Paまで排気した後、メチルトリエトキシシランのガスを流量1.00SCCM流し、真空室の圧力が0.7Paになるまで導入し、外部電磁石コイルに5Aの電流を流すと同時に、カソードに高周波出力2kWを3分間印加する。その後、カソードの高周波出力を段階的に4.0W・minの割合で徐々に上げていき、12分間で2.5kWに達するようく制御する。この12分間の間のモノマーガスの流量は1.80SCCMにして一定にしておき、この工程において屈折率変性層を形成した。続いて酸素ガス流量を真空室に5.0SCCM流し、真空室圧力を2.1Paにして20分間硬化層を形成した後、酸素ガス流量を1.00SCCMに増加して、真空室へ流し真空室圧力を2.5Paにすると同時に、カソードの高周波出力を3kWに変えて、さらに20分間硬化層を形成し、続いて最後に、酸素ガス流量を2.00SCCMに増加して流し、真空室圧力はそのまま2.5Paに保持するように排気系のコンダクタンスをパリアブルオリフィスを開くことにより調整し、カソードの高周波出力はそのまま3kWを保持した状態で、さらにまた硬化層を形成した。このレンズを太陽光に当てたところ、数分で透過率は約50%となつた。

【0052】

【実施例12】実施例5で作製したレンズを超音波洗浄機に通して洗浄後、Baird社製PECVD装置の真空室に設置し、2.7×1.0⁻¹Paまで排気した後、メチルトリエトキシシランのガスを流量8.0SCCM

M及びシメトキシジメチルシランのガスを流量1.40SCCM流し、真空室の圧力が0.7Paになるまで導入し、外部電磁石コイルに5Aの電流を流すと同時に、カソードに高周波出力2kWを1.5分間印加する間にメチルトリエトキシシランのガス及びシメトキシジメチルシランの各々の流量を1分間当たり8.0SCCM、9.3SCCMの割合で徐々に増加及び減少させながら1.5分間で屈折率変性層を形成させた。さらに続いて、メチルトリエトキシシランのガスを流量2.00SCCMと酸素ガスを流量5.0SCCM流し、真空室の圧力が2.1Paになって流量が安定したところで、外部電磁石コイルに5Aの電流を流すと同時に、カソードに高周波出力2.5kWを1.7分間印加して硬化層を形成し、さらに、酸素ガスの流量を1.00SCCMに増加して、真空室の圧力が2.0Paになるように排気系のコンダクタンスをパリアブルオリフィスを開くことにより調整し、カソードの高周波出力を3kWに上げて、引き続き1.7分間硬化層を形成し、最後に、酸素ガスの流量を2.0SCCMに増加して、さらにまた1.7分間硬化層を形成した。さらに別の真空蒸着装置に入れて、真空室の圧力が1.3×10⁻¹Paまで排気した後、Al, O_x, ZrO_x, ZrO_y, SiO_xの順に多層の反射防止膜を1.3×10⁻³～1.3×10⁻²Paの圧力範囲で制御して、電子銅蒸着で作成した。さらにヘキサメチルジシラサンの入ったディッピング溶液槽内に浸漬した後65℃30分間加熱硬化して、水やケ防護コートとなる撥水性薄膜を反射防止膜上に形成した。このレンズを太陽光に当てたところ、数分で視感度透過率約50%に発色し、その時の色調はブラウンであった。

【0053】

【実施例13】実施例7において形成したものと、さらにBaird社製PECVD装置の別の真空室に設置し、真空室の圧力が1.3×10⁻¹Paまで排気した後、Al, O_x, ZrO_x, ZrO_y, SiO_xの順に多層の反射防止膜を1.3×10⁻³～1.3×10⁻²Paの圧力範囲で制御して、電子銅蒸着で作成した。さらにヘキサメチルジシラサンを含浸させたセラミックスを、抵抗加熱式蒸着法により1.3～3.3×10⁻²Paの圧力範囲で蒸発させて、水やケ防護コートなる撥水性薄膜を反射防止膜上に形成した。

【0054】

【実施例14】実施例14において形成したものと、さらにBaird社製PECVD装置の別の真空室に設置し、真空室の圧力が1.3×10⁻¹Paまで排気した後、Al, O_x, TiO_x, ZrO_x, SiO_xの順に多層の反射防止膜を1.3×10⁻³～1.3×10⁻²Paの圧力範囲で制御して、電子銅蒸着で作成した。さらにヘキサメチルジシラサンを含浸させたセラミックスを、抵抗加熱式蒸着法により1.3～3.3×10⁻²Paの圧力範囲で蒸発させて、水やケ防護コートなる撥水

の色はえられなかった。

【よりる4】

【比較例1】実施例1で作成したレジンを超音波洗浄機に通して洗浄後、アーダ・キントグロビルトリメチシルシラン3.5、3部、アーダ・キントグロビルメチルエトキシシラン1.06、8部共加水分解物にメタノール15部、アセチルアセトナート6、1部、シリコーン系界面活性剤2、5部を添加混合し、さらにアルミニウムアセチルアセトナート6、1部を添加したハードコート組成物溶液に浸漬し、塗布した後、8時間10分の予備加熱硬化を行い、さらに1時間4時間の本加熱硬化したものを作成した。本加熱硬化後のレジンはうすく青色に着色し、太陽光に当てたところ、透過率は約5%であった。

【よりる5】

【比較例2】実施例2で作成したレジンを超音波洗浄機に通して洗浄後、アーダ・キントグロビルトリメチシルシラン3.5、3部、アーダ・キントグロビルメチルエトキシシラン1.06、8部共加水分解物にメタノール15部、アセチルアセトナート6、1部、シリコーン系界面活性剤2、5部を添加混合し、さらにアルミニウムアセチルアセトナート6、1部を添加したハードコート組成物溶液に浸漬し、塗布した後、8時間10分の予備加熱硬化を行い、さらに1時間4時間の本加熱硬化したものを作成した。本加熱硬化後のレジンは青色に着色し、太陽光を照射しても、ほとんど発色しなかった。

【よりる6】

【比較例3】実施例3で作成したレジンを超音波洗浄機に通して洗浄後、アーダ・キントグロビルトリメチシルシラン3.5、3部、アーダ・キントグロビルメチルエトキシシラン1.06、5部共加水分解物にメタノール15部、アセチルアセトナート6、1部、シリコーン系界面活性剤2、5部を添加混合し、さらにアルミニウムアセチルアセトナート6、1部を添加したハードコート組成物溶液に浸漬し、塗布した後、8時間10分の予備加熱硬化を行い、さらに1時間4時間の本加熱硬化したものを作成した。本加熱硬化後のレジンを太陽光に当てたところ、数%で透過率は約5%であった。

【よりる7】

【比較例4】実施例4で作成したレジンを超音波洗浄機に通して洗浄後、アーダ・キントグロビルトリメチシルシラン3.5、3部、アーダ・キントグロビルメチルエトキシシラン1.06、8部共加水分解物にメタノール15部、アセチルアセトナート6、1部、シリコーン系界面活性剤2、5部を添加混合し、さらにアルミニウムアセチルアセトナート6、1部を添加したハードコート組成物溶液に浸漬し、塗布した後、8時間10分の予備加熱硬化を行い、さらに1時間4時間の本加熱硬化したものを作成した。本加熱硬化後のレジンはうすく青色に着色し、太陽光に当てたところ、黄色のみ発色し、希望の色はえられなかった。

